

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

• BLACK BORDERS

- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS

• BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS

- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

-1- (JAPIO)

AN - 82-018682

TI - PREPARATION OF BIS P-ETHYLBENZYLIDENE SORBITOL

PA - (2000312) MITSUI TOATSU CHEM INC

IN - SASAGAWA, KATSUYOSHI; KAWAI, YOICHI; IMAI, MASAO

PN - 82.01.30 J57018682, JP 57-18682

AP - 80.07.08 80JP-092262, 55-92262

SO - 82.05.22 SECT. C, SECTION NO. 103; VOL. 6, NO. 85, PG. 95.

IC - C07D-493/04

JC - 14.1 (ORGANIC CHEMISTRY--Organic Compounds); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY--High Polymer Molecular Compounds)

AB - PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a clarifier for synthetic resins through a method with an easy separation of a reaction product in high purity and in high yield, by reacting sorbitol with an aldehyde in a specific ratio in an organic solvent, followed by removing the solvent through the azeotropic distillation of the solvent and water.

CONSTITUTION: 1 Mole sorbitol and 1.6-2.2mol P-ethylbenzaldehyde are condensed through dehydration in an organic solvent (e.g., benzene, cyclohexane, etc.) to be subjected to azeotropic distillation with water. The reaction is carried out in the presence of an acid catalyst, e.g., sulfuric acid, etc. under reflux by heating, and the formed condensed water is distilled away out of the reaction system. A slightly alkaline aqueous solution at pH 7.1-9.0 is added to the reaction solution, which is heated to distill away the organic solvent as an azeotropic mixture with water. Since just before the organic solvent is almost completely distilled away, the powdered solid material of the titled compound shown by the formula is floated, it can be separated from the reaction solution by an extremely simple method, e.g., filtration, etc.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-18682

⑫ Int. Cl.¹
C 07 D 493/04識別記号
1 0 6庁内整理番号
7306-4C

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの製造法

⑮ 特 願 昭55-92262

⑯ 出 願 昭55(1980)7月8日

⑰ 発 明 者 笹川勝好
横浜市戸塚区矢部町1541⑱ 発 明 者 河合洋一
横浜市戸塚区矢部町1541⑲ 発 明 者 今井雅夫
横浜市瀬谷区瀬谷町4598の6⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

ビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの製造法

2. 特許請求の範囲

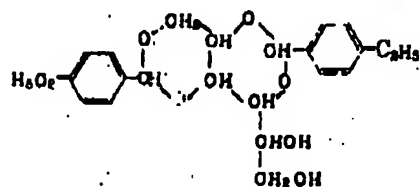
1) ソルビトールとソルビトール1モルに対して1.6～2.2モルのP-エチルベンズアルデヒドとを、水と共沸する有機溶媒を用いて酸触媒の存在下に加熱し、脱水縮合させて得られる反応液にPH 7.1～9.0の微アルカリ性の水溶液を加えて加熱し、有機溶媒を水と共沸混合物として留去し、生成したビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールを固体粉末として分離することを特徴とするビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの製造方法に関する。

さらに詳しくは、有機溶媒を用いて合成したビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールを極めて容易に反応液から分離することを可能にしたビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの製造方法に関する。

ポリオレフィン樹脂の成形時に少量添加して透明性を向上させる効果を有する、いわゆる透明化剤には種々のものがあるが、最近、本発明者らは、下記の化学構造を有するビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールが透明化剤として卓越した効果を有することを発見し、ビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの製造方法について



鋭意研究を行ない本発明に到つた。

従来、D-ソルビトールとベンズアルデヒド類、特にベンズアルデヒドとの反応について、良く研究がなされており、酸触媒の存在下で溶媒を用いずに脱水縮合させる方法（薬学雑誌79巻、598頁、1958年）およびシクロヘキサンなどの有機溶媒を用いて脱水縮合させる方法（特公昭48-43748）などが知られている。しかし、D-ソルビトールとP-エチルベンズアルデヒドの反応については、従来、研究されていなかった。このため、本発明者らはD-ソルビトールとP-エチルベンズアルデヒドとの脱水縮合によりビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを得ることを目的に、酸触媒の存在下で溶媒を用いない方法と溶媒を用いた方法について反応を試みた。その結果、溶媒を用いない場合は、反応生成物が固化し、反応器から生成物を取り出し難く工業的に有利な方法ではなく、またシクロヘキサンなどの有機溶媒を用いた場合は、反応時および反応後に加熱を続けなければ固化することなく、ゾル状態を保ち

ジリデン）ソルビトールを含む反応液に水を加えて加熱すれば、従来の通念からは加水分解の反応が起こるものと予想される。

しかしながら、減くべきことに反応液に加える水をPH7.1~9.0の微アルカリ性にするることにより、ビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの加水分解反応が起こらないばかりでなく、有機溶媒を加えた水との共沸混合物として留去して行くと、有機溶媒がほぼ完全に反応系外に留出した時点からビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールが微細な粉末状態となつて水中に遊離して浮遊してくるという現象が起こることが判つた。

この粉末状態となつたビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの分離は通常の濾過により極めて容易に可能である。すなわち、本発明は、有機溶媒を用いて合成したビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを含む反応液にPH7.1~9.0の微アルカリ性の水を加えたのち、有機溶媒を留去することにより、ビス（P-エチルベンジ

リデン）ソルビトールの加水分解を惹起させずにゾル状態である反応液からビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを粉末状で分離取得する方法である。

反応液を反応器から抜き出すことは可能であるがビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを分離するのが困難であることが判つた。すなわち後者の場合、取り出したゾル状態の反応液は温度が下るにつれ、ゲル状態になり易く、このまま濾過すれば濾過に長時間を要するばかりでなく、濾過後のケーキには多量の有機溶媒を含有する。このため、熱濾過を行うことにより、濾過の速度を早めることが可能であるが、濾過の際に有機溶媒が蒸発する欠点があるばかりでなく、ケーキに含まれる酸触媒を抽出する工程をさらに行わねばならないなど複雑な製造工程を必要とすることが判つた。

このような状況に鑑み、本発明者らは、ビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの製造法につき、鋭意研究を行つた。

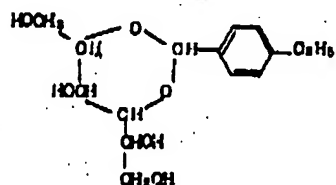
D-ソルビトールとP-エチルベンズアルデヒドを水と共沸する有機溶媒を用いて酸触媒の存在下に脱水縮合させ、得られるビス（P-エチルベン

ジリデン）ソルビトールの加水分解を惹起させずにゾル状態である反応液からビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを粉末状で分離取得する方法である。

本発明の方法で、ビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを製造すれば、反応に使用した有機溶媒はほぼ完全に反応系外に留去しうるため、有機溶媒を含むことのない粉末状のビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールを得ることが可能となり、ビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールをさらに、有機溶剤を用いて精製する必要がある場合、反応に使用した有機溶媒と精製に使用する有機溶剤との混合が避けられるため、有機溶媒と有機溶剤の回収利用が簡略化されるという利点をも有し、また、反応に使用した酸触媒も同時に除去できるなど、予期しえない工業的に極めて有利なビス（P-エチルベンジリデン）ソルビトールの製造法である。

本発明の方法において用いる原料のソルビトール

ルとP-エチルベンズアルデヒドの割合は、ソルビトール1モルに対してP-エチルベンズアルデヒドが1.6~2.2モルである。P-エチルベンズアルデヒドが1.6モルより少ない場合は、固体粉末として得られる精製する前のビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの中に、ソルビトール1分子にP-エチルベンズアルデヒドが、1分子脱水縮合して反応した下記の化学構造を有するP-エチルベンジリデンソルビトールが高割合で含有されてくるため、純度の高いビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールが得られなくなり、収率も低下する。

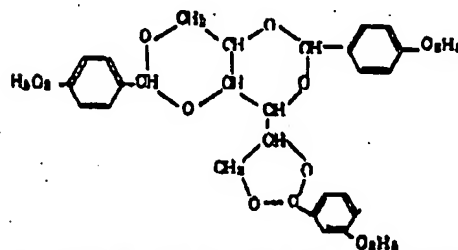


性を有しない溶媒、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、クロロホルム、1,2-ジクロルエタン、1,2-ジクロルプロパン、1-クロルブタン、1-クロル-2-メチルプロパン、1,2-ジメトキシエタン、クロルベンゼン、イソプロピルエーテルなどから選択できるが、ビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールを高純度かつ高収率で得るために、好ましくはベンゼン、シクロヘキサンが良い。

本発明の方法に用いられる酸触媒としては、通常用いられる硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸またはP-トルエンスルホン酸などの公知の有機酸をソルビトールに対して0.1~5重量%添加する。また、本発明の方法に使用するPH7.1~9.0の緩アルカリ性の水溶液とは、水に微量のアルカリ性物質を溶解させたものであり、使用するアルカリ性物質としては、通常用いられる水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、

特開57-18682(8)

また、ソルビトール1モルに対して2.2モルを越えた割合でP-エチルベンズアルデヒドを加えた場合には、下記の化学構造式を有するトリス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールが高割合で含有されてくるため、



仕込み割合が低過ぎる場合と同様に純度の高いビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールが得られなくなり収率も低下する。従つて、ソルビトール1モルに対してP-エチルベンズアルデヒドの使用割合は1.6~2.2モル、好ましくは1.8~2.0モルである。また、本発明に用いる水と共沸する有機溶媒としては、ソルビトールおよびP-エチルベンズアルデヒドと反応

炭酸カリウムなどから選択できる。

本発明の方法において、ソルビトールとP-エチルベンズアルデヒドとの脱水縮合反応は、生成する縮合水を水と共沸する有機溶媒で還流させながら反応系外に誘導し、所定量の生成水を反応系外に留去させるまで行なう。生成水を留去させた時点でPH7.1~9.0の緩アルカリ性の水溶液を反応に使用した酸触媒を中和し、反応液がPH7.0~9.0になるように加える。その添加量は、反応に用いた水と共沸する有機溶媒をすべて共沸混合物として留去させ得るに足る量である。この際、反応液をPH7.0~9.0に保つのは、酸性またはPHが9.0を越えたアルカリ性になった状態で共沸混合物を留去するまで加熱すると、ビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの加水分解が起ることが避けられず、ビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの収率が低くなるとともにビス(P-エチルベンジリデン)ソルビトールの純度が低くなるためである。かくして、水と共沸

する有機糖蜜がほとんど留出した時点で、有機糖蜜と混合してゲル状態であつたビス（*P*-エチルベンジリデン）ソルビトールが粉末化して水に浮遊した状態となり、これを通常の戸過により粉末固体を分離すれば白色の高純度のビス（*P*-エチルベンジリデン）ソルビトールを高収率で得ることができる。

次に、実施例により本発明を詳述するが、例中に示す部はすべて重量部を表わす。

実施例 1

かきまぜの良いカイ型かきまぜ機、温度計および上部に還流冷却器を備えた液々分離機を付した 2 l 容の反応フラスコに、ソルビトール 38.3 部（0.2 モル）、*P*-エチルベンズアルデヒド 53.7 部（0.40 モル）、ベンゼン 720 ml および *P*-トルエンスルホン酸 0.38 部を加えた。強くかきまぜながら湯浴で加熱して還流速度まで加熱を強め、6 時間反応を続け、生成した水を液々分離機に集めた。ついで、還流冷却器および液々分離機

せた水相液を反応器に加え、加熱を続けてシクロヘキサンと水を共沸させて留出させた。このときの水層液の PH は 8.0 ~ 8.5 であつた。シクロヘキサンがほぼ完全に留出する直前に粉末化した固体が遊離して浮遊した。次いで、反応液を戸過し、乾燥して白色のビス（*P*-エチルベンジリデン）ソルビトール 69 部を得た。融点 213 ~ 219°C、元素分析値 C ; 69.77 重量%（計算値 69.54 重量%）、H ; 7.43 重量%（計算値 7.29 重量%）であつた（*P*-エチルベンズアルデヒドをベースとした収率 8.3 モル%）。

特許出願人 三井東洋化学株式会社

特開昭 57-18682 (4)
を取りはずし、リービッヒ型の冷却器を付したのち、炭酸ソーダ 1.0 部を水 500 部に溶解させた水相液を反応器に加えたのも加熱を続けてベンゼンと水を共沸させて留出させた。このときの水層液の PH は 7.5 ~ 8.0 であつた。ベンゼンがほぼ完全に留出する直前に粉末化した固体が、遊離して浮遊した。次いで、反応液を戸過し、乾燥して白色のビス（*P*-エチルベンジリデン）ソルビトール 71 部を得た。融点 215 ~ 218°C、元素分析値は C ; 69.65 重量%（計算値 69.54 重量%）、H ; 7.37 重量%（計算値 7.29 重量%）であつた（*P*-エチルベンズアルデヒドをベースとした収率 8.6 モル%）。

実施例 2

実施例 1 に使用したベンゼン 720 ml のかわりにシクロヘキサン 800 ml、*P*-トルエンスルホン酸 0.38 部のかわりに濃硫酸 0.30 部を用いる以外は実施例 1 と全く同様にして脱水縮合の反応を行ったのち、炭酸ソーダ 1.0 部を水 500 部に溶解さ